# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-57535

(3) Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和61年(1986)3月24日

C 07 C 87/62 103/64 125/073 08 K 5/20

21/00

7118-4H 7144-4H 6785-4H 7188-4H

> 審査請求 未請求 発明の数 4 6681 - 4 J(全9頁)

国発明の名称 老化防止剤及びそれを含む重合体

> 20特 願 昭60-179512

22出 願 昭60(1985)8月16日

優先権主張

図1984年8月18日頭西ドイツ(DE) 3P3430512.2

⑫発 明者

С 08 L

ハンス・ヨゼフ・ブイ

ルガーシュトラーセ28

シュ

ゾルト・スゼンチバニ ⑫発 明 者

ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクーゼン・カルル・ ルンプフ・シユトラーセ9

⑫発 明 者 ヨゼフ・ビツテ ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ハーフアーカンプ10

ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ブランデンブ

バイエル・アクチエン の出

ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)

ゲゼルシヤフト

弁理士 小田島 平吉 砂代 理 人

## 1.発明の名称

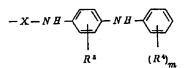
老化防止剤及びそれを含む重合体

## 2.特許請求の範囲

## 1.下記一般式

但し式中 RO は H、またはX が-CO-を表す時は R1と一緒になって-CO-を装し、或いは Xが-CH2 -CO を表す時はR2と一緒になって-CO-を表し、 R、R1 および R2 の基の1 つは H、 C1 ~ C4 のアルキル、アリール、COOR5 であるか、また は Rº が Hで Xが-CO-、-CH2- 、または-CH2-O -CO-である時には





であって、R、R1およびR2の他の基は Hであり、

R3はH またはCH2 であり、

R4はC1~ C20のアラルキルであり、

R<sup>5</sup>はH 、 C1 ~ C4 のアルキル、または C6 ~ Cız のアリールであり、

X 12-(CH2)nCO-, -(CH2)nSO2, -CH2-, -CH2O-CO- .

$$- \bigcirc_{C H_2'} - \bigcirc_{C_-}^{0}, - \bigcirc_{S O_{2^-}}^{0}$$

であり、

n は1 または2 であり n は0 または1 である、

に対応する化合物。

2. R<sup>0</sup> は Hであるか、またはX が-CO-を姿す時 は R<sup>1</sup> と一緒になって-CO-を表し、

R はH またはCH3 であり、

R1は H、CH3 、フェニル、COOR5 または

$$-CO-NH-NH-NH-(R_4)_m$$

であり、

R2はH またはCH3 であり、

R3はH であり、

R4は C7 ~ C18のアラルキルであり、

 $R^5$  は Hまたは  $C_1$  ~  $C_4$  のアルキルであり、

X はCO、CH2 、SO2 、CH2 SO2 またはCH2 OC=O であり、

m は1 または2 であり、

』は0 または1 である特許請求の範囲第1 項記載 の化合物。

$$-X-NH- \longrightarrow NH- \longrightarrow (R^4)_m$$

であって、 R、 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の他の基は Hで あり、

X 12-(CH2)nCO-, -(CH2)nSO2, -CH2-, -CH2O-

3. R<sup>0</sup> 、 R 及び R<sup>3</sup> は Hを衷し、

R1はH、フェニル、またはCOOR5 であり、

R2はH またはCH3 であり、

R<sup>4</sup>は C<sub>7</sub> ~ C<sub>13</sub>のアラルキルであり、

 $R^5$ は Hまたは $C_1 \sim C_4$ のアルキルであり、

X はCOまたはCH2 であり、

■は1 または2 である特許請求の範囲第1 または

2 項記載の化合物。

4.特許請求の範囲第1 記載の化合物を含む重合 体。

5.特許請求の範囲第1記載の化合物を含むゴム 及びゴム加磁物。

6.特許請求の範囲第1 記載の化合物を含むニト リルゴム及びニトリルゴム加硫物。

7.特許請求の範囲第1 記載の化合物を0.2 ~10 重量%含む特許請求の範囲第8 項記載の重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は下記一般式

co-

であり、

nは0 または1 であり、

R3はH またはCH3 であり、

 $R^4$ は  $C_1 \sim C_{20}$  のアラルキルであり、

 $R^5$ は H.  $C_1 \sim C_4$ のアルキル、または  $C_6 \sim C_{1\,2}$ のアリールであり、

は0 または1 である、

に対応する化合物及びこれらの化合物を含む重合体に関する。

重合体は光、空気及び熱の作用により迅速に変 化し、解重合及び交叉結合を起す結果、その有利 な使用特性を失う。そのため重合体に老化防止剤 を加えてその有用な寿命をかなり延ばすようにする。しかし老化防止剤の添加は問題にしている種類の重合体からつくられた製品が老化防止剤を抽出し、従ってその保護機能を著しく損傷または減退させる媒質と接触する場合には不十分である。また老化防止剤は重合体の中を移動し、重合体から提出することも知られている。

このような場合には老化防止剤を重合体に結合 させるか、重合体の老化防止剤を使用することが 提案されている。

即ちドイツ特許公開明細書第20 25 336 号に従えば、一般式

$$\begin{array}{c|c}
R^{6} & & R^{6} \\
R^{7} - R^{9} - NH & & & \\
R^{8} & & & \\
R^{7} & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{6} & & & \\
R^{11} & & & \\
R^{10} & & & \\
\end{array}$$
(II)

但し式中 R9 はアリールを表し、

$$C H_2 = C H - C O N H - N H - N H$$

のN-4-( フェニルアミノフェニル)-アクリルアミドを過酸化物を用い天然ゴムにグラフト化させる 方法が記載されている。

ドイツ特許公開明細書第30 22 952 号には一般 式

$$C H_2 = C - A - N H - N H$$

$$R^{12}$$

$$R^{13}$$

$$R^{14}$$

但し式中  $R^{1\,2}$ はH またはCH3 であり、  $R^{1\,3}~ \mbox{及び}~ R^{1\,4}$ は H、CI、Br、または  $C_1~\sim~ C_{1\,2}$  のアルキルであり、

A L

$$C H_2 N H - S O_2 N H - S O_3 N H - S O_$$

 $R^6$ 及び $R^\prime$ は Hまたは $C_1 \sim C_4$ のアルキルであり、  $R^8$ は H, $C_1$   $\sim C_4$ のアルキル、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ、または $C_1 \sim C_{13}$  のアルキルアミノであり、

 $R^{10}$  及び  $R^{11}$ は $C_1$ または $C_2$ のアルキル、 $C_6 \sim$   $C_{10}$  のアリール基、カルボキシまたはカルボキシアルキル基、好ましくは4-アミノジフェニルアミンのアクリルアミドである、

に対応するアミドをブタジェンと重合させる。この種の重合体は老化防止剤を添加しただけで安定化させた重合体に比べ、抽出処理、例えばドライ・クリーニングを行った後の耐性が大きいと言われている。

米国特許第3,867,334 号に従えば、式(11)に対応するアミドはまた、カーボン・ブラックで補強され硫黄で加硫されたゴムに対し、これらの添加剤が或種の条件で加えられている限り、安定化作用を行わせるのに使用することができる。

ドイツ特許公開明細書第25 09 854 号には式

-SO2N用- 又は CH2-SO2-NH-;

を表す、

に対応する化合物、及びこれらの化合物を化学的 に結合した形で含み且つ抽出条件下における老化 に対し或種の改良された保護作用を与えるゴムに 似た重合体が記載されている。

またドイツ特許公開明細書第31 13 351 号においては、5 ~ 60重量%の塩化ビニル重合体を含み、安定剤として上記式(II)の化合物、または式

但し式中  $R^{1.5}$  は H または  $C_1$  ~  $C_4$  のアルキルであり、 $R^{1.6}$  及び  $R^{1.7}$ は H、 $C_1$ 、 $B_7$  または  $C_1$  ~  $C_{1.2}$ のアルキルである、

に対応するアミドを含む耐熱性、耐油性の成形体 として特殊な組成をもったニトリル・ゴムが推奨 されている。

内燃機関を操作する場合ゴム部品、例えばシール及びホースが満足しなければならない条件は、その構造がコンパクトになり動作温度が高くなっているために、次第に厳しくなっている。この点に関し、公知化合物の老化防止剤効果は有用な水準に達しているが、酸化が原因となる損傷及び凝壊を避けなければならないため、改善が著しく切まれている。非抽出条件における通常の老化の場合には、通常使用される非結合性の老化防止剤、例えばジスチリルジフェニルアミドのもつ効果水準はまだ得られていない。

本発明の目的は重合体に化学的に結合することができ、抽出条件下において、または酸化された

R³はH を表し、

 $R^4$ は  $C_7$  ~  $C_{18}$ のアラルキルであり、  $R^5$ はR または $C_1$  ~  $C_4$ のアルキルであり、

ョは1 または2 である化合物である。

特に好適な化合物(I) は

R<sup>0</sup>、R 及び R<sup>3</sup> がH を表し、

R1は H、フェニルまたはCOOR5 であり、

R2はH またはCH3 を表し、

X はCOまたはCH2 であり、

R4は C7 ~ C13のアラルキルであり、

■ は1 または2 である化合物である。

本発明の一般式(I) に対応する化合物は一般式

$$H_{2}N - NH - (V)$$

$$R^{3} \qquad (V)$$

但し式中 R3 、 R4 及びm は上記定義と同じで

オイルまたは燃料、及び老化防止剤を含む重合体 の存在下において老化に対し改善された保護作用 を与える新規老化防止剤を提供することである。

本発明において怒くべきことには、本明細書の 冒頭に示した化合物(I) は老化に対し必要な改善 された保護作用を与えることが見出だされた。式 (I) の好適な化合物は

R<sup>0</sup> は H 、 または X が - CO - を表す時には R<sup>1</sup> と一緒になって - CO - を表し、

R はH またはCH3 を表し、

R1 12 H, CH3 , COOR5 ,

$$-CO-NH-NH-NH-(R_4)_m$$

またはフェニルであり、

RºはH またはCH3 を表し、

X はCO、CH2 、SO2 、CH2 SO2、またはCH2 OC=O であり、

ある、

に対応する4-アミノジフェニルアミン誘導体を、 一般式

$$R^{1}-C=C-X-Y$$

$$| \qquad \qquad |$$

$$R \quad R^{2}$$
(VI)

但し式中 R、 R<sup>1</sup> 、 R<sup>2</sup> 及VX は上記定義と同じであり、Y はC1、またはX が-C0-である時には R<sup>1</sup> と一緒になって-C0-0 を表すか、或いは X が- $CH_2$ -C0 である時には $R^2$ と一緒になって-C0-を表すか、または $OR^5$  を表し、ここに $R^5$ は上記定義と同じである、

に対応する化合物と反応させることによりつくられる。

アラルキル港R4は好ましくはパラの位置にあるが、生成物は常に若干のオルト化合物を含んでいる。

4-アミノジフェニルアミン誘導体(V) を不飽和 化合物(VI)と反応させて本発明の化合物(I) を製 造するには種々の方法を用いることができる。即 も

(1) 化合物(V) を塩基、例えば水酸化ナトリウムを存在させショッテン・パウマン(Schotten-Baunann)の方法により二相系を使用するか、または米国特許第3 852 350 号またはドイツ特許公開明細書第30 33 952 号記載の方法を使用し第三アミンまたは炭酸アルカリと触媒量の第三アミンを存在させて反応性酸塩化物[例えばX=C1またはSO<sub>2</sub> 及びY=C1の化合物(VI)] を用いてアシル化する方法。

(2) 例えばX=CO、Y=OCH3 またはσ-フェニルのエステル(VI)をアミン(V) を用い、例えばジャーナル・オヴ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.) 誌28巻(1963)頁2915-2917 記載のアルコレートを使用してアミノリシスを行う方法。

(3) アミン(V) を酸無水物(VI)[ 例えばX=CO、Y+R1=0C0] によりベリヒテ・デル・ヘミッシェン・ゲゼルシャフト誌20巻、3214頁(1887)記載の方法

2 号記載の方法によりアミン(V) をアルキル化する方法。

これらの方法により得られる老化防止剤は凝時 吸着剤、例えば活性炭素または活性アルミナを加 え再結晶することにより精製することができる。 しかし多くの場合粗製物のままで使用される。

一般式(I) に対応する新規老化防止剤は多くの 方法、即ち下記に説明するようなラジカル重合 中、好ましくは予備生成させた重合体上にグラフ ト化させることにより重合体に固定することがで きるが、重合体の硬化及び加硫中にこれを行うこ とが特に好適である。

これらの反応は化合物(!) を存在させ塊状、乳化、溶液または分散重合により公知方法で行われ、また硬化または加硫は公知の硬化及び加硫系を存在させ通常の条件で行われる。本発明の老化防止剤は重合体に関し0.2~10重量%、好ましくは0.5~5 重量%の量で使用される。

本発明の一般式(I) に対応する老化防止剤はま

を用いて開環アシル化する方法。

(4) エル・エイチ・フレット(L. H. Flett) 及び ダヴリュー・エイチ・ガードナー(W. H. Gardner) 署、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社1952年発行、「マレイン 酸無水物誘導体(Maleic Acid Derivatives)」10 6 頁以降、及びフーベン・ワイル編、メトーデン・デル・オルガニッシェン・ヘミー(Methoden der organischen Chemie) 第4 版、1958年発行、第11/2港、18頁以降記載の方法により(3) において得られたセミアミド(I)[例えば R1=COOH、X=CO] を脱水条件下において閉環させ対応するイミドにする方法。

(5) アルキル化剤(VI)[ 例えばX=C1、または

でY=C1] を用いドイツ特許公開明細書第30 22 85

た公知方法でビニル単量体と反応させ、分子量が1000~30,000で(I) を5~70重量%、好ましくは10~60重量%のように多く含んだ共重合体にすることができる。

また老化防止剤(I) は分子量1000~30,000(数平均) 好ましくは2000~20,000の重合体にグラフト化させ、重合体が結合した老化防止剤を10~60重量%合むようにすることができる。次にこのような化合物を高分子量の重合体に加え、同様にして移動耐性をもち実質的に非抽出性の効果的な重合体老化防止剤をつくることができる。またこの化合物は全体として上記濃度の老化防止剤が重合体中に得られるように高分子量の重合体中に加えられる。このためには老化防止剤を結合した形で含む比較的低分子量の重合体に関し1~25重量%、好ましくは4~20重量%の量で使用する。

この種のグラフト反応に適した低分子量の重合 体は例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ブ タジエン及び/又はイソプレンとスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、αーメチルスチレン、ピペリレン、1,3-ヘキサジエン、エチレン、プロピレン、及び酢酸ビニルとの共重合体である。

このような共重合体をつくるのに適したビニル 単量体は上記記載のものである。

重合体に老化防止剤をグラフト化させる反応は ラジカル反応条件下において、例えば公知のラジ カル反応開始剤、例えば過ピヴァリン酸t-ブチ ル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-t-ブチル、また はアゾジイソプチロニトリルを稀釈せずにまたは 不活性溶媒、例えばトルエン、キシレン、石油、 クロペンゼン、またはジクロロペンゼンの溶液 にして存在させ、温度50~200℃、好ましくは70 ~180℃において行われる。

本発明の新規老化防止剤は広範囲のゴム及びプ ラスチックスに対して適しているが、特に例えば ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2-クロロ

たはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンがあるが、特に二重結合を含む重合体である。

本発明の老化防止剤は特にニトリル・ゴムに効 果がある。

ゴムは加硫されていることができる。

ゴムの固体分に関し5 ~15重量%のオリゴマー、例えばバイヤー・アー・ゲー・レーフェルクーゼン(Bayer AG Leverkusen) の製品であるヴルカノール(Vulkanol)85®のようなエーテルチオエーテルを加えると破断時伸びが改善される。

## アミン(V) の合成

## 実施例 1

$$H_2N$$
  $N$   $H_2$   $C$   $H_2$   $C$ 

184g(1.0モル) の4-アミノジフェニルアミンと 20g の酸で活性化したフラー土との混合物に、21 ブタジェン、2-エチルーブタジェンのような1,3-ジェンの重合体、及びそれらとビニル単量体、例えばスチレン、p-メチルスチレン、αーメチルスチレン、ナレン、ノルボルナジェン、アクリル酸、アクリル酸エステル、及びアミド、アクリーニトリル、エチレン、プロピレン及び酢酸ビニルとの共重合体、ポリアン重合体、ジェンクロオクタビばンクロオクタンまたは1,5-シクロオクタビばエチレン/プロピレンまたはエチレン/プロピレンまたはエチレン/プロピレンまたはエチレン/プロピレン方な重合体のようジェンの重合体のようジェンの重合体は、ラジカル、配位、置換またはイオン重合によって形成してもよい。

この種の重合体の例としては例えばBR、天然ゴム、SBR、NBR、EPDM、及びCR、ポリペンテン重合体、また少量の二重結合を含むポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレン、及び最後に単一相または多相の重合体混合物、例えばABS ま

6g(2モル)のベンジルアルコールを攪拌しながら 窒素雰囲気下において1時間に互り温度200℃で 液下する。200℃に3時間保った後トルエンで稀 択し、圧力遽過器を通して混合物を建過し、違液 を蒸発させて濃縮し、減圧下において未反応の原 料を蒸留する。最終的にベンジル置換4-アミノジ フェニルアミンの他に少量のジベンジル置換化合 物を含んだ潤分280gを230~280℃/0.6~1.0 ミ リバールにおいて蒸留した。

## 実施例 2

184g(1.0モル) の4-アミノジフェニルアミンと 20g の酸で活性化したフラー土との混合物に、20 8g(2モル) のスチレンを攪拌しながら窒素雰囲気 下において2 時間に亙り温度200 ℃で滴下する。 200 ℃に1 時間保った後トルエンで稀釈し、圧力 纏過器を通して混合物を纏過し、遮液を減圧下で 蒸留し、溶媒と未反応の原料を除去する。最終的 に福分286gを220 ~243 ℃/0.2~0.3 ミリバール において蒸留した。

#### 実施例 3

及び

$$\begin{array}{c|c}
H_{1}C & & & \\
H_{2}C & & & \\
C & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C & H_{2}C & \\
\hline
C & & \\
\end{array}$$

実施例 3で得られた溜分 I 147g(0.47モル)を キシレン500ml 中に溶解する。次に無水炭酸ナト リウム74.4g 及びトリエチルアミン1gを加え、得 られた懸濁液を約1 時間40℃において攪拌し、予 め約50mlのキシレンに溶解したメタクリル酸塩化 物54g(0.52モル)を20℃において30~40分間の間 に滴下する。20~30℃において2 時間保った後、 反応混合物を45~50℃において2 ~3 時間加熱 し、水で抽出し、有機相を乾燥後、減圧下におい て蒸発することにより濃縮する。残留物は178gで あり、融点は105 ~106 ℃(トルエン/ 石袖エー テルから再結晶)であった。NMR スペクトルは上 記載遊と一致した。 800g(4.35 モル)の4-アミノジフェニルアミンと80gの酸で活性化したフラー土との混合物に、1025g(8.7 モル)のαーメチルスチレンを攪拌しながら窒素雰囲気下において2 時間に亙り温度200 ℃で滴下する。200 ℃に1 時間保った後トルエンで稀釈し、圧力避過器を通して混合物を遮過し、遅級を減圧下において蒸留し、先ず未反応の原料と溶媒を蒸留する。次に実質的にモノアルキル化合物から成る褶分(I)(787g)を236 ~255℃/0.3ミリバールにおいて蒸留し、最後に実質的にジアルキル化合物から成る褶分II(530g)を268~288 ℃/0.3~0.5 ミリバールにおいて蒸留した。

## 実施例 4

実施例 3の方法を用いたが、未反応の生成物を 分離した後に粗製物を精留せず、さらに精製する ことなくそのまま使用した。

老化防止剤(I) の合成 実施例 5

## 実施例 6

$$H \circ \circ C - C H = C H - H_{\bullet} C \qquad C H_{\bullet}$$

$$C \circ - N H - N H - C \circ H_{\bullet}$$

実施例 3で得られた溜分 I 151g(0.5 モル) を 800 ~900 m1のトルエン中に溶解し、得られた溶 被に35~40℃において2 時間に亙りトルエン200 m1に溶解したマレイン酸無水物49g を滴下する。

炭酸ナトリウム74.4g 及びトリエチルアミン1g をる。この懸濁液をさらに2 時間40℃において攪拌し、吸引認過し、結晶をトルエンと石油エーテ ルで洗浄し、乾燥する。

収率: 186g、融点 179~181 ℃。NMR スペクトルは上記構造と一致した。

実施例 ?

実施例 3から得られた溜分I 78g(0.25モル)、トリエチルアミン25g(0.25モル)、及び200 mlのトルエンから成る混合物にアリルスルフォン酸塩化物35g(0.25モル)を攪拌しながら窒素雰囲気下において2 時間の間に50~60℃において加える。さらに1 時間50~60℃に保った後、沈澱を濾過し、トルエンで洗浄する。一緒にした違液を水洗し、乾燥し、滅圧下で蒸発させて濃縮する。

残留物は粘稠な褐色の被99g であり、これはNM R スペクトルによれば上記式に対応する。

実施例 8



$$NH \longrightarrow NH$$

実施例3 の部分I 151g(0.5モル)を200 mlのプロピレングリコールと混合する。1 ~2 時間に互り38g(0.5 モル)の塩化アリルと水200 mlに溶解した水酸化ナトリウム20g(0.5 モル)とを100 ℃において窒素雰囲気下で攪拌しながら別の滴下違斗から同時に減下する。

100 ℃で1 時間攪拌した後、減圧下において大部分の容媒を蒸留して分離し、水及びトルエンを加えこの相を分離する。有機相を数回水洗し、乾燥した後減圧下で濃縮する。

残留物は169gの暗色の樹脂でありこれは元素分析及びNMR スペクトルから上記構造と一致した。

実施例10

$$O - C - NH - NH$$

変施例 3で得られた溜分I 151g(0.5モル)を300mlのトルエンに溶解する。60g(0.5モル)のクロロ蟻酸アリルエステル及び22g(0.55モル)の水酸化ナトリウムを水50mlに溶解した溶液を別の滴下途斗から窒素雰囲気下において攪拌しながら20~25℃において80~70分の間に加える。この混合物をさらに2~3時間20~25℃で攪拌した後水で稀釈する。

有機相を分離し、数回水で洗浄し、蒸発して濃縮する。残留物は暗色の樹脂193gであり、元素分析及びNMR スペクトルによりこれは上記式に対応することがわかった。

実施例 9



クロロ螆酸アリルエステルの代りに桂皮酸塩化物84g(0.5 モル)を変施例8 と同様にして反応させる。水で稀釈した後、沈澱を違別し、水及びトルエンで数回洗浄し、乾燥する。融点184 ~186℃の黄色の結晶147gを得た。元素分析の結果は上記式と一致した。

## 対照例 1

92g(0.5 モル)の4-アミノジフェニルアミンを 実施例5 と同様にメタクリル酸塩化物と反応させ る。収率95g。融点98~101 ℃。

## 応用例

## 実施例11

本発明の老化防止剤及び公知の老化防止剤を存在させ下記組成を用い、ブタジエン72重量%及びアクリロニトリル28重量%から成るNBR ゴムを加硫した。

	重量部
NBR	100.0
メルカプトシラン	1.5
沈澱シリカ	30.0
ステアリン酸	0.75
酸化亜鉛	3.0
脂肪酸及び脂肪酸エステル混合物	2.5
カ焼カオリン	30.0
粒状硫黄、80%	0.25
テトラメチルチウラムジスルフィド	2.5
ジベンゾイルチアジルジスルフィド	2.0
メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩	4.0
チオエーテル	10.0

48時間/40 ℃、真空中再乾燥 48時間/40 ℃ 高温空気による老化

135 ℃、区画式炉

残留破断時伸び(%) 7 日後 88.0 75.0 10.0 残留破断時伸び(%) 11日後 53.0 82.0 2.0 この測定から次のことが言える。

- (1) 米国特許第3 876 334 号に対応する老化防止 剤A は抽出を行わない通常の高温空気による老化 において普通の市販の老化防止剤C よりも効果が 少なく、
- (2) 通常の高温空気による老化及び抽出後の老化 においてBよりも効果が少なく、
- (3) 老化防止剤B は抽出をしない通常の高温空気による老化においても通常の製品C よりも優れている。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフ

ŀ

代 理 人 弁理士 小田島 平



老化防止剂 A~C

1.5

A = 対照例 1の生成物

B = 実施例5 の生成物

C = ジスチリルジフェニルアミン

	A	В	C
ムーニィ・スコーチ	16.0	15.5	16.5
120 ℃、(分)			
ヴルカメーターヒ 10(分)	2.4	2.4	2.4
170 °C t <sub>10</sub> (分)	3.6	3.4	3.5
加硫、20分、170 °C			
標準棒II			
引要強度(MPa)	18.8	17.5	19.4
破断時伸び(%)	580.0	585.0	595.0
かたさ、室温、ショアA	80.0	59.0	59.0
高温空気による老化			
150 ℃、区画式炉			
残留破断時伸び(%) 3 日後	90.0	100.0	97.0
残留破断時伸び(%) 5 日後	82.0	70.0	67.0
燃料C 中の老化			